



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101901825 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201010130304. 1

(22) 申请日 2010. 03. 05

(30) 优先权数据

2009-051961 2009. 03. 05 JP

(73) 专利权人 UDC 爱尔兰有限责任公司

地址 爱尔兰都柏林

(72) 发明人 细田英正 谷武晴

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

H01L 27/32(2006. 01)

H01L 51/52(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/56(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1548856 A2, 2005. 06. 29,

US 2006186803 A1, 2006. 08. 24,

US 2003127973 A1, 2003. 07. 10,

CN 1210660 A, 1999. 03. 10,

审查员 马志勇

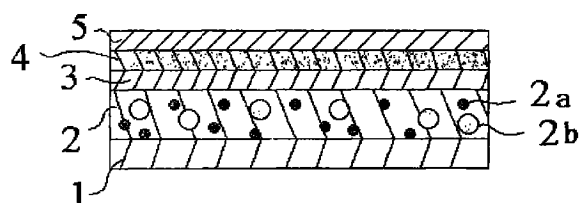
权利要求书1页 说明书30页 附图1页

(54) 发明名称

有机电致发光显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种有机电致发光显示装置, 所述有机电致发光显示装置包括: 有机电致发光元件和含细粒层, 所述有机电致发光元件包括透明电极、对电极和被安置在这些电极之间的有机化合物层, 所述有机化合物层包括发光层, 所述含细粒层被布置在从所述发光层发射的光的光程上, 其中所述含细粒层含有有机树脂材料、第一细粒和第二细粒, 所述第二细粒的重量平均粒径大于所述第一细粒的重量平均粒径, 其中第一细粒被加入到其中的所述有机树脂材料的折射率 n_1 和所述有机化合物层的平均折射率 n_2 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系, 并且其中第一细粒被加入到其中的所述有机树脂材料的折射率 n_1 和第二细粒的折射率 n_3 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。



1. 一种有机电致发光显示装置,所述有机电致发光显示装置包括:

有机电致发光元件,所述有机电致发光元件包括透明电极、对电极和被安置在所述透明电极和所述对电极之间的有机化合物层,所述有机化合物层包括发光层,和

含细粒层,所述含细粒层被布置在从所述发光层发射的光的光程上,

其中所述含细粒层含有有机树脂材料、第一细粒和第二细粒,所述第二细粒的重量平均粒径大于所述第一细粒的重量平均粒径,

其中所述第一细粒被加入到其中的所述有机树脂材料的折射率 n_1 和所述有机化合物层的平均折射率 n_2 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系,并且

其中所述第一细粒被加入到其中的所述有机树脂材料的折射率 n_1 和所述第二细粒的折射率 n_3 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述第二细粒是无机细粒。

3. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光显示装置,其中所述无机细粒包含选自 TiO_2 、 ZnO 和 ZrO_2 中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述含细粒层具有小于 $5\ \mu\text{m}$ 的厚度。

5. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述含细粒层中的所述细粒是初级粒子。

6. 根据权利要求 5 所述的有机电致发光显示装置,其中所述含细粒层中的所述细粒是采用有机材料表面处理的。

7. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述含细粒层还含有细粒分散剂。

8. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述第一细粒的重量平均粒径小于 50nm , 并且所述第二细粒的重量平均粒径为 50nm 至 $5\ \mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光显示装置,其中所述有机树脂材料包含选自酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、醚树脂和硅烷树脂中的至少一种。

有机电致发光显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光提取效率优异的有机电致发光显示装置。

背景技术

[0002] 有机电致发光显示装置（有机 EL 显示装置）是自发光型显示装置，并且用于显示和照明。与常规的 CRT 和 LCD 相比，有机 EL 显示器具有其可见度高并且没有视角依赖性的这些显示性能的优点，并且还具有显示装置可以变得更轻和更薄的优点。同时，有机 EL 照明除能够实现更轻和更薄的装置以外，还具有通过使用挠性基板实现具有迄今还未实现的形状的照明器材的可能性的优点。

[0003] 有机电致发光显示装置具有如上所述的优良特性，但是包括发光层在内的构成显示装置的各层的折射率高于空气的折射率。例如，在有机电致发光显示装置中，有机薄膜层如发光层具有 1.6 至 2.1 的折射率。因此，发射光容易在界面被全反射，并且光提取效率小于 20%。因此，大部分光损失。

[0004] 作为提高光提取效率的对策，例如，提出了下列方法：其中将漫射层安置在光提取表面侧的透明电极附近，并且将平均粒径差 1 位数以上的至少两种细粒分散在漫射层中的树脂中（例如，参见专利申请公开（JP-A）No. 2005-190931）等。

[0005] 然而，在 JP-A No. 2005-190931 中公开的方法具有光提取效率仍然不足的缺点。

发明内容

[0006] 本发明旨在解决上述常规问题并且旨在达到下列目的。

[0007] 更具体地，本发明旨在提供一种光提取效率优异的有机电致发光显示装置。

[0008] 用于解决上述问题的手段如下：

[0009] <1> 一种有机电致发光显示装置，所述有机电致发光显示装置包括：

[0010] 有机电致发光元件，所述有机电致发光元件包括透明电极、对电极和被安置在所述透明电极和所述对电极之间的有机化合物层，所述有机化合物层包括发光层，和

[0011] 含细粒层，所述含细粒层被布置在从所述发光层发射的光的光程上，

[0012] 其中所述含细粒层含有有机树脂材料、第一细粒和第二细粒，所述第二细粒的重量平均粒径大于所述第一细粒的重量平均粒径，

[0013] 其中所述第一细粒被加入到其中的所述有机树脂材料的折射率 n_1 和所述有机化合物层的平均折射率 n_2 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系，并且

[0014] 其中所述第一细粒被加入到其中的所述有机树脂材料的折射率 n_1 和所述第二细粒的折射率 n_3 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。

[0015] <2> 根据 <1> 所述的有机电致发光显示装置，其中所述第二细粒是无机细粒。

[0016] <3> 根据 <2> 所述的有机电致发光显示装置，其中所述无机细粒包含选自 TiO_2 、 ZnO 和 ZrO_2 中的至少一种。

[0017] <4> 根据 <1> 至 <3> 中任一项所述的有机电致发光显示装置，其中所述含细粒层具

有小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的厚度。

[0018] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中所述含细粒层中的所述细粒是初级粒子。

[0019] <6>根据<5>所述的有机电致发光显示装置,其中所述含细粒层中的所述细粒是采用有机材料表面处理的。

[0020] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中所述含细粒层还含有细粒分散剂。

[0021] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中所述第一细粒的重量平均粒径小于 50nm ,并且所述第二细粒的重量平均粒径为 50nm 至 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0022] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的有机电致发光显示装置,其中所述有机树脂材料包含选自酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、醚树脂和硅烷树脂中的至少一种。

[0023] 根据本发明,可以解决常规问题,并且可以提供一种光提取效率优异的有机电致发光显示装置。

附图说明

[0024] 图 1 是示出根据本发明的有机电致发光显示装置的构造的一个实例的图。

[0025] 图 2 是示出根据本发明的有机电致发光显示装置的构造的另一个实例的图。

[0026] 图 3 是示出根据本发明的有机电致发光显示装置的构造的又一个实例的图。

具体实施方式

[0027] 下面,将详细描述根据本发明的有机电致发光显示装置。

[0028] (有机电致发光显示装置)

[0029] 有机电致发光显示装置至少包括有机 EL 元件和含细粒层,并且根据需要还包括其它部件。

[0030] <有机 EL 元件>

[0031] 有机 EL 元件包括阴极、阳极(透明电极和对电极)和在两个电极之间的有机化合物层,该有机化合物层包括发光层(有机发光层)。根据发光元件的性能,用于阳极和阴极的电极中的至少一个优选是透明的。

[0032] 作为层压的有机化合物层的构造,优选其中在从阳极侧观察时,空穴传输层、有机发光层和电子传输层以此顺序层叠的方面。层压的有机化合物层还包括在空穴传输层和阳极之间的空穴注入层和/或在有机发光层和电子传输层之间的电子传输中间层。另外,可以在有机发光层和空穴传输层之间安置空穴传输中间层。类似地,可以在阴极和电子传输层之间安置电子注入层。

[0033] 应指出这些层中的每一个可以具有多个第二层。

[0034] 有机发光层对应发光层,而阳极和阴极以及除有机发光层以外的各层分别对应上述其它部件。

[0035] <<阳极>>

[0036] 阳极通常足以具有将空穴供给至有机化合物层的电极的功能。阳极的形状、结构和尺寸不受特别限制,并且这些阳极可以根据发光元件的预期应用和目的从已知的电极材

料中任意地选择。如上所述,阳极是以透明阳极的形式提供的。

[0037] 阳极材料的优选实例包括金属、合金、导电化合物和这些材料的混合物。阳极材料的具体实例包括掺杂有铟、氟等的锡氧化物(ATO、FTO);导电金属氧化物如氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化锡铟(ITO)和氧化锌铟(IZO);金属如金、银、铬和镍,这些金属与导电金属氧化物的混合物和层压体;无机导电材料如碘化铜和硫化铜;有机导电材料如聚苯胺、聚噻吩和聚吡咯以及这些有机导电材料与ITO的层压体等。在这些材料之中,优选的是导电金属氧化物,并且出于生产率、高电导率、透明度等的观点,特别优选ITO。

[0038] 考虑到构成阳极的材料合适性,可以通过任意地选自以下方法中的方法在基板上形成阳极:湿法型方法如印刷法和涂布法;物理方法如真空气相沉积法、溅射法和离子电镀法;和化学方法如CVD法和等离子体CVD法。例如,如果选择ITO作为阳极材料,则可以根据直流或高频溅射法、真空气相沉积法、离子电镀法等形成阳极。

[0039] 在有机EL元件中,要形成的阳极的位置不受特别限制,并且可以根据发光元件的预期应用和目的在任意处形成阳极。然而,优选在基板上形成阳极。在这种情况下,阳极可以在基板的一侧的整个表面上形成或者可以在基板的一部分上形成。

[0040] 在阳极的形成中,阳极的图案化可以通过化学蚀刻如光刻进行,可以通过使用激光器等物理蚀刻进行,可以通过在叠加的掩模上的真空气相沉积或溅射进行,或者可以使用剥离(lift-off)方法或印刷法。

[0041] 阳极的厚度可以根据构成阳极的材料任意地选择,并且不能明确地被限定。但是,它通常为约10nm至约50 μ m,优选50nm至20 μ m。

[0042] 阳极的电阻值优选为 $10^3\Omega$ /平方以下,更优选为 $10^2\Omega$ /平方以下。当阳极透明时,它可以是无色和透明的,或者可以是有色和透明的。为了收集来自透明阳极侧的光,阳极的透射率优选为60%以上,更优选为70%以上。

[0043] 与透明阳极相关的详细描述在Yutaka Sawada监督的TomeiDenkyoku-Makuno Shintenkai(透明导电膜的新开发(New Developments of transparent Electroconductive films))”CMC Publishing Co., Ltd. (1999)中被找到,并且其中的描述可以适用于本发明。当使用低耐热性的塑料基板时,优选在150℃以下的低温用ITO或IZO形成的透明阳极膜。

[0044] << 阴极 >>

[0045] 阴极通常足以具有作为电极以将电子注入至有机化合物层中的功能。阴极的形状、结构和尺寸不受特别限制,并且这些阴极可以根据发光元件的预期应用和目的从已知的电极材料中任意地选择。

[0046] 构成阴极的材料优选实例包括金属、合金、导电化合物和这些材料的混合物。阴极材料的具体实例包括碱金属(例如Li、Na、K、Cs等)、碱土金属(例如Mg、Ca等)和稀土金属如金、银、铅、铝、钠-钾合金、锂-铝合金、镁-银合金、铟和镱。这些材料可以单独使用,但是,出于同时实现稳定性和电子注入性能的观点,可以优选组合使用两种以上的材料。

[0047] 在这些之中,作为构成阴极的材料,根据电子注入性能优选碱金属和碱土金属,并且主要含有铝的材料由于它们的优异储存稳定性是优选的。

[0048] 主要含有铝的材料是指单独的铝、铝与0.01质量%至10质量%的碱金属或碱土

金属的合金,或者这些的混合物(例如,锂-铝合金、镁-铝合金,等)。

[0049] 在日本专利申请公开(JP-A)2-15595和5-121172中详细公开了阴极材料,并且可以在本发明中使用其中所述的材料。

[0050] 阴极可以通过已知的方法形成,而不受特别限制。例如,考虑到构成阴极的材料合适性,可以通过任意地选自以下方法中的方法在基板上形成阴极:湿法型方法如印刷法和涂布法;物理方法如真空气相沉积法、溅射法和离子电镀法;和化学方法如CVD法和等离子体CVD法。例如,在选择金属作为阴极材料的情况下,可以通过溅射法等使用一种材料形成阴极,或者使用两种以上的材料同时或者依次形成阴极。

[0051] 在阴极的形成中,阴极的图案化可以通过化学蚀刻如光刻进行,可以通过使用激光器等物理蚀刻进行,可以通过在叠加的掩模上的真空气相沉积或溅射进行,或者可以使用剥离方法或印刷法。

[0052] 要形成的阴极的位置不受特别限制,并且在本发明中可以在任意处形成阴极。阴极可以在有机化合物层的整个表面上形成或者可以在其一部分上形成。

[0053] 由碱金属或碱土金属的氟化物或者氧化物组成的电介质层可以以0.1nm至5nm的厚度插入到阴极和有机层之间。电介质层可以被认为是电子注入层的类型。电介质层可以通过例如真空沉积法、溅射法、离子电镀法等形成。

[0054] 阴极的厚度可以根据构成阴极的材料任选地选择,并且不能明确地被限定。但是,它通常为约10nm至约5 μ m,优选50nm至1 μ m。

[0055] 阴极可以是透明或者不透明的。透明阴极可以通过以1nm至10nm的厚度形成阴极材料的膜,并且在其上进一步层压透明导电材料如ITO和IZO而形成。

[0056] <<有机化合物层>>

[0057] 有机EL元件具有至少一层包括有机发光层的有机化合物层。作为构成与有机发光层不同的有机化合物层的层,示例的是空穴传输层、电子传输层、空穴阻挡层、电子阻挡层、空穴注入层、电子注入层等。

[0058] 在本发明的有机EL元件中,构成有机化合物层的各层可以通过干膜形成法如气相沉积法和溅射法;湿法型涂布法、转印法、印刷法和喷墨法中的任一种方法适当地形成。

[0059] <<<有机发光层>>>

[0060] 发光层是具有在施加电场时接受来自阳极、空穴注入层或空穴传输层的空穴的功能和接受来自阴极、电子注入层或电子传输层的电子的功能并且提供空穴和电子复合从而发光的场所的层。

[0061] 有机发光层可以由单独的发光材料组成,或者可以由含有主体(host)材料和发光掺杂剂的混合层组成。发光掺杂剂可以是荧光发光材料或磷光发光材料,或者可以是其两种以上。主体材料优选是电荷传输材料。主体材料可以是其一种或者两种以上,并且例如,它可以是电子传输主体材料与空穴传输主体材料组成的混合层。有机发光层还可以含有不具有电荷传输性能的不发光材料。

[0062] 有机发光层可以是单层或者可以由两层以上组成,并且各层可以以不同的发光颜色发光。

[0063] 对于发光掺杂剂,磷光发光材料和荧光发光材料两者均可以被用作掺杂剂(磷光发光掺杂剂、荧光发光掺杂剂)。

[0064] 有机发光层可以含有两种以上的发光掺杂剂以提高色纯度并且以扩展发光波长范围。出于驱动耐久性的观点,参照相对主体化合物的电离电势差 (ΔI_p) 和相对主体化合物的电子亲和势差 (ΔE_a),发光掺杂剂优选是进一步满足 $1.2\text{eV} > \Delta I_p > 0.2\text{eV}$ 和 / 或 $1.2\text{eV} > \Delta E_a > 0.2\text{eV}$ 的关系的掺杂剂。

[0065] 磷光发光掺杂剂不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。例如,示例的是含有过渡金属原子或镧系元素原子的配合物。

[0066] 过渡金属原子不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择,但是,优选的过渡金属是钌,铑,钐,钨,铈,钕,铈,金,银,铜和铂;更优选铈,铈和铂,特别优选铈和铂。

[0067] 镧系元素原子不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括镧,铈,镨,钆,钕,钐,铽,镱,铪,铌,钽,钷和铹。在这些之中,优选钆,钕和钐。

[0068] 作为配合物的配体,示例的是在以下文献中描述的配体:G.Wilkinson 著的、由 Pergamon Press Ltd 出版(1987)的“综合配位化学(ComprehensiveCoordination Chemistry)”,H.Yersin 著的、由 Springer-Verlag Co 在 1987 年出版的“配位化合物的光化学和光物理(Photochemistry and Photophysicsof Coordination Compounds)”,和 Akio Yamamoto 著的、由 ShokaboPublishing Co., Ltd. 在 1982 年出版的“Yuhki Kinzoku Kagaku-Kiso To Ouyou(有机金属化学-器件和应用(Organic Metal Chemistry-Devices andApplications))。

[0069] 配体的具体优选实例包括卤素配体（优选为氯配体）；芳香族碳环配体（例如，环戊二烯基阴离子，苯阴离子，或萘基阴离子等，这些配体优选具有 5 至 30 个碳原子，更优选具有 6 至 30 个碳原子，还更优选具有 6 至 20 个碳原子，特别优选具有 6 至 12 个碳原子）；含氮杂环配体（例如，苯基吡啶，苯并喹啉，羟基喹啉，联吡啶，菲咯啉等，这些配体优选具有 5 至 30 个碳原子，更优选具有 6 至 30 个碳原子，还更优选具有 6 至 20 个碳原子，特别优选具有 6 至 12 个碳原子）；二酮配体（例如，乙酰丙酮等），羧酸配体（例如，乙酸配体等，这些配体优选具有 2 至 30 个碳原子，更优选具有 2 至 20 个碳原子，特别优选 2 至 16 个碳原子）；醇盐配体（例如，酚盐配体等，这些配体优选具有 1 至 30 个碳原子，更优选具有 1 至 20 个碳原子，还更优选为 6 至 20 个碳原子）；甲硅烷氧基配体（例如，三甲代甲硅烷氧基配体，二甲基-叔丁基甲硅烷氧基配体，三苯基甲硅烷氧基配体等，这些配体优选具有 3 至 40 个碳原子，更优选具有 3 至 30 个碳原子，特别优选 3 至 20 个碳原子）；一氧化碳配体，异硝酰基 (isonitryl) 配体，和氰基配体，磷配体（例如，三苯基膦配体等，这些配体优选具有 3 至 40 个碳原子，更优选具有 3 至 30 个碳原子，还更优选具有 3 至 20 个碳原子，特别优选 6 至 20 个碳原子）；硫醇盐配体（例如，苯基硫醇盐配体等，这些配体优选具有 1 至 30 个碳原子，更优选具有 1 至 20 个碳原子，还更优选具有 6 至 20 个碳原子）；氧化膦配体（例如，三苯基氧化膦配体等，这些配体优选具有 3 至 30 个碳原子，更优选具有 8 至 30 个碳原子，还更优选具有 18 至 30 个碳原子），更优选含氮杂环配体。

[0070] 配合物可以在化合物中具有一个过渡金属原子,或者可以具有两个以上的过渡金属原子,即,可以是所谓的双核配合物。配合物可以同时含有不同的两种以上的金属原子。

[0071] 作为发光掺杂剂, 示例的是在以下文献中描述的磷光发光化合物: US6303238B1、US 6097147、W000/57676、W000/70655、W001/08230、W001/39234A2、W001/41512A1、W002/02714A2、W002/15645A1、W002/44189A1、W005/19373A2、日本专利申请公

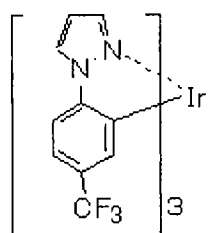
开 (JP-A) 2001-247859、2002-302671、2002-117978、2003-133074、2002-235076、2003-123982、2002-170684、EP 1211257、日本专利申请公开 (JP-A) 2002-226495、2002-234894、2001-247859、2001-298470、2002-173674、2002-203678、2002-203679、2004-357791、2006-256999、2007-19462、2007-84635 和 2007-96259。在这些磷光发光化合物之中,优选的是 Ir 配合物, Pt 配合物, Cu 配合物, Re 配合物, W 配合物, Rh 配合物, Ru 配合物, Pd 配合物, Os 配合物, Eu 配合物, Tb 配合物, Gd 配合物, Dy 配合物和 Ce 配合物;并且更优选的是 Ir 配合物, Pt 配合物和 Re 配合物。在这些中,还更优选的是各自具有至少一个形成金属-碳键,金属-氮键,金属-氧键或金属-硫键的配体的 Ir 配合物, Pt 配合物和 Re 配合物。特别优选的是各自包含三齿以上的多齿配体的 Ir 配合物, Pt 配合物和 Re 配合物。

[0072] 荧光发光掺杂剂不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括苯并噁唑,苯并咪唑,苯并噻唑,苯乙烯基苯,聚苯,二苯基丁二烯,四苯基丁二烯,萘酰亚胺,香豆素,吡喃,紫环酮 (perinone),噁二唑,醛连氮,吡嗪 (pyrazine),环戊二烯,双苯乙烯基蒽,喹吖啶酮,吡咯并吡啶,噻二唑并吡啶,苯乙烯基胺,芳香族二次甲基化合物,芳香族稠合多环化合物 (蒽,菲咯啉,芘,花,红荧烯,并五苯等),由 8-羟基喹啉的金属配合物代表的各种金属配合物,吡咯亚甲基 (pyrromethene) 配合物和稀土配合物;聚合物化合物如聚噻吩,聚亚苯基 (polyphenylene),聚亚苯基亚乙烯基 (polyphenylene vinylene);有机硅烷,以及它们的衍生物。

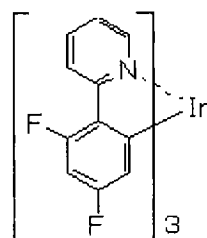
[0073] 发光掺杂剂的实例包括由下列结构式中的每一个表示的化合物,但是不限于此。

[0074]

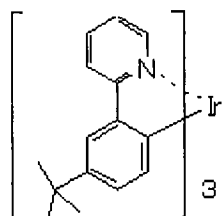
D-1



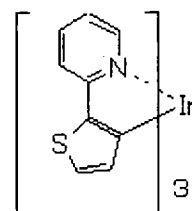
D-2



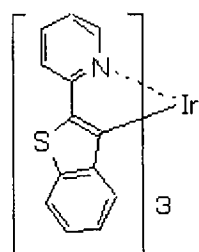
D-3



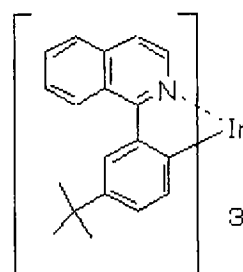
D-4



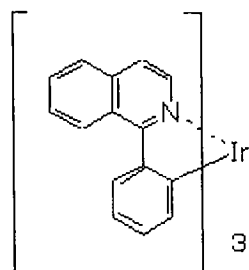
D-5



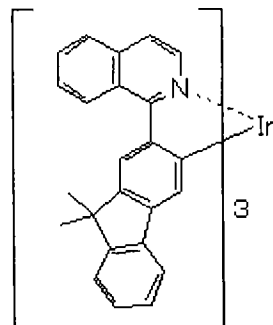
D-6



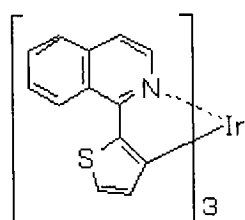
D-7



D-8

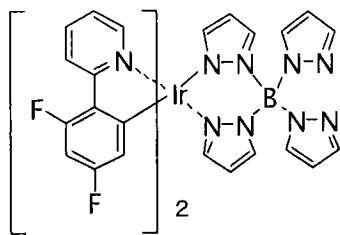


D-9

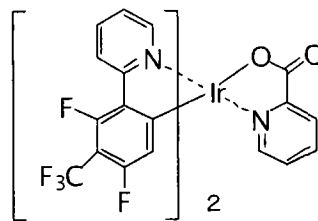


[0075]

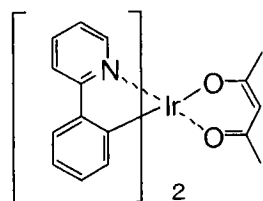
D-10



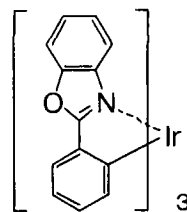
D-11



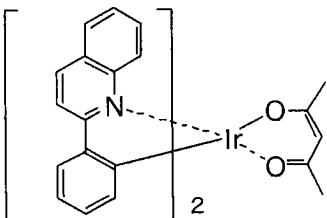
D-12



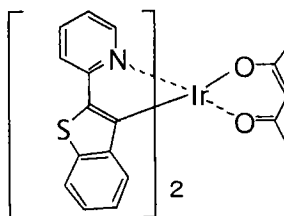
D-13



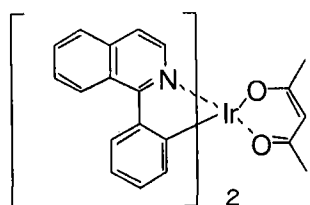
D-14



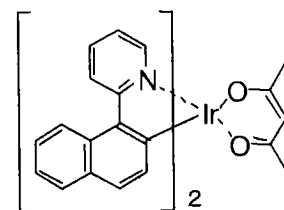
D-15



D-16

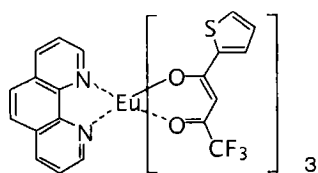


D-17

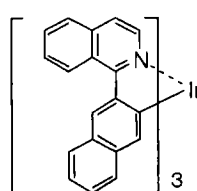


[0076]

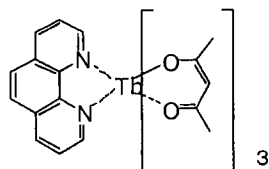
D-18



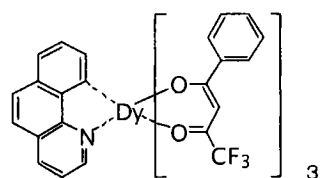
D-19



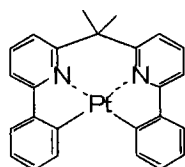
D-20



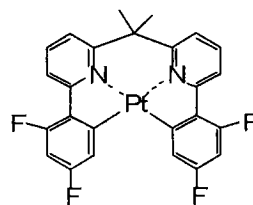
D-21



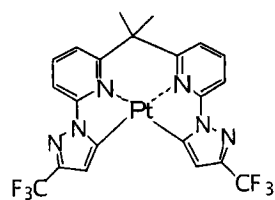
D-22



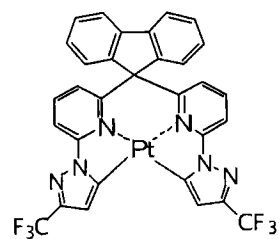
D-23



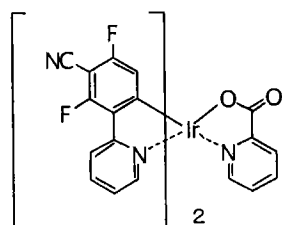
D-24



D-25

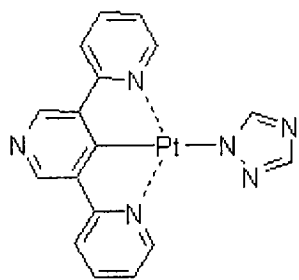


D-26

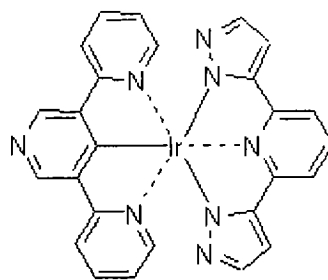


[0077]

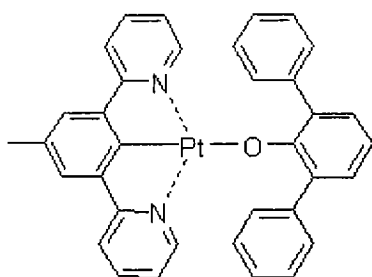
D-27



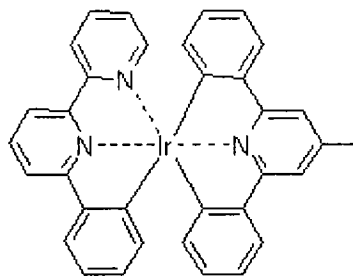
D-28



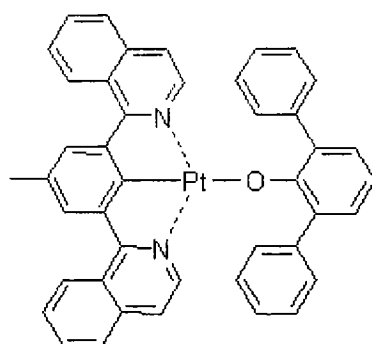
D-29



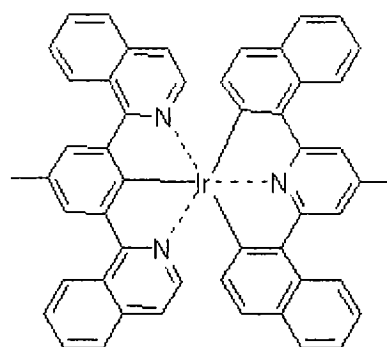
D-30



D-31

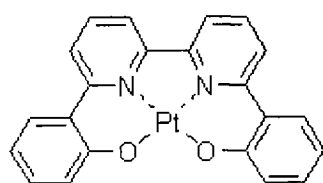


D-32

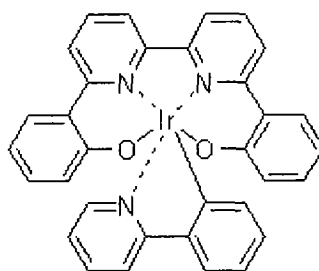


[0078]

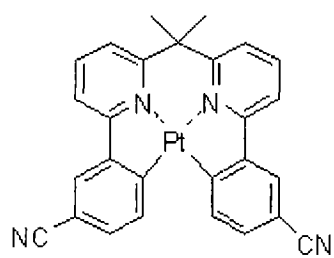
D-33



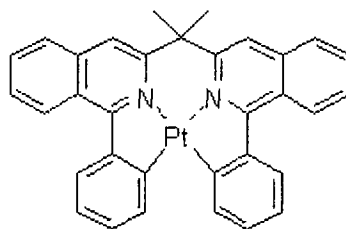
D-34



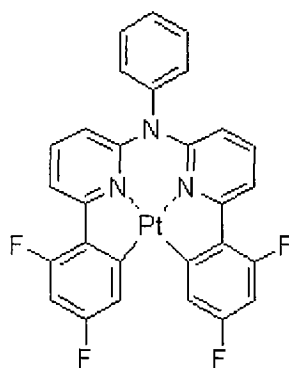
D-35



D-36

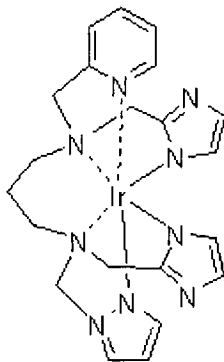


D-37

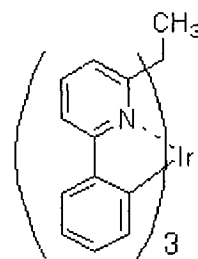


[0079]

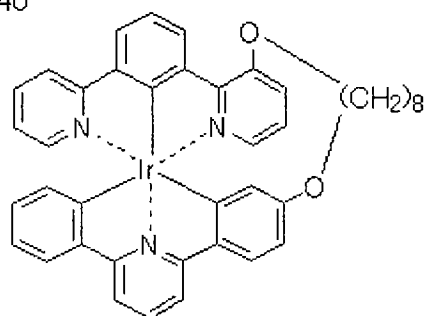
D-38



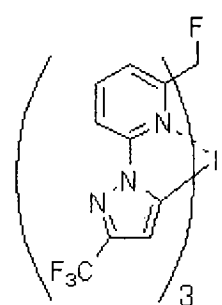
D-39



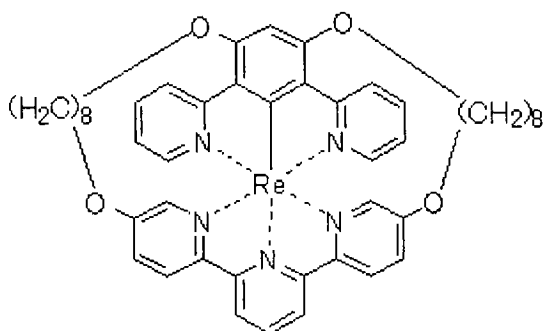
D-40



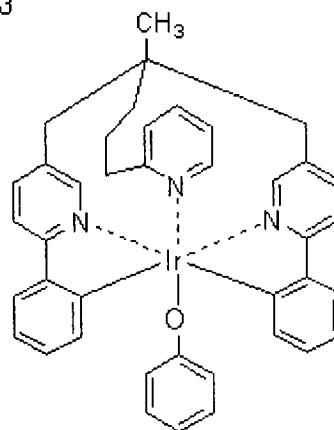
D-41



D-42



D-43



[0080] 相对于形成有机发光层的化合物的总质量,在有机发光层中的发光掺杂剂的含量通常为 0.1 质量%至 50 质量%。但是,出于耐久性和外部量子效率的观点,优选其以 1 质量%至 50 质量%的量含有,更优选其以 2 质量%至 40 质量%的量含有。

[0081] 有机发光层的厚度不受特别限制,但是通常地,它优选为 2nm 至 500nm。出于外部量子效率的观点,它更优选为 3nm 至 200nm,特别优选 5nm 至 100nm。

[0082] 作为主体材料,可以使用空穴传输性能优良的空穴传输主体材料(另外,可以被称为“空穴传输主体”)以及电子传输性能优良电子传输主体化合物(另外,可以被称为“电子传输主体”)。

[0083] 在有机发光层中的空穴传输主体的具体实例包括下列材料:吡咯,吡啶,吡嗪,氮

杂吡啶,氮杂呋唑,三唑,噁唑,噁二唑,吡唑,咪唑,噻吩,聚芳基烷烃,吡啶啉,吡啶啉酮,苯二胺,芳基胺,氨基取代的查耳酮,苯乙烯基蒽,茚酮,脞,芪,硅氮烷,芳香族叔胺化合物,苯乙烯基胺化合物,芳香族二次甲基化合物,卟啉化合物,聚硅烷化合物,聚(N-乙烯基呋唑),苯胺共聚物,导电高分子低聚物如噻吩低聚物,聚噻吩等,有机硅烷,碳膜,它们的衍生物。

[0084] 空穴传输主体优选为吡啶衍生物,呋唑衍生物,芳香族叔胺化合物或噻吩衍生物,更优选为在其分子中具有呋唑基的化合物,特别优选为在其分子中具有叔丁基取代的呋唑基的化合物。

[0085] 出于提高耐久性并且降低驱动电压的观点,在有机发光层中的电子传输主体优选具有 2.5eV 至 3.5eV,更优选 2.6eV 至 3.4eV,特别优选 2.8eV 至 3.3eV 的电子亲和势 E_a ,并且出于提高耐久性并且降低驱动电压的观点,在有机发光层中的电子传输主体优选具有 5.7eV 至 7.5eV,更优选为 5.8eV 至 7.0eV,特别优选 5.9eV 至 6.5eV 的电离电势 I_p 。

[0086] 这些电子传输主体的具体实例包括吡啶,噻吩,三嗪,咪唑,吡唑,三唑,噁唑,噁二唑,茚酮,蒽醌二甲烷,蒽酮,二苯基醌,硫代吡喃二氧化物,碳二亚胺,亚苄基甲烷,二苯乙烯基吡嗪,氟取代的芳香族化合物,萘、茚等的杂环四酸酐,酞菁,它们的衍生物(其可以与另一个环形成稠合环),以及由 8-羟基喹啉衍生物的金属配合物代表的各种金属配合物,金属酞菁以及具有苯并噁唑或苯并噻唑作为配体的金属配合物。

[0087] 电子传输主体的优选实例是金属配合物,唑(azole)衍生物(苯并咪唑衍生物,咪唑并吡啶衍生物等)和吡嗪衍生物(吡啶衍生物,噻吩衍生物,三嗪衍生物等)。出于耐久性的观点,在这些之中,更优选的是金属配合物化合物。作为金属配合物化合物,更优选含有具有至少一个与金属配位的氮原子、氧原子或硫原子的配体的金属配合物。

[0088] 尽管在金属配合物中的金属离子不受特别限制,但是优选铍离子,镁离子,铝离子,镓离子,锌离子,铟离子,锡离子,铂离子或钨离子;更优选的是铍离子,铝离子,镓离子,锌离子,铂离子或钨离子;并且进一步优选的是铝离子,锌离子,铂离子或钨离子。

[0089] 尽管存在上述金属配合物中含有的各种熟知的配体,但是其实例包括 H. Yersin 著的、由 Springer-Verlag Co. 在 1987 年出版的在“配位化合物的光化学和光物理(Photochemistry and Photoysics of Coordination Compounds)” ;Akio Yamamoto 著的、由 Shokabo Publishing Co., Ltd 在 1982 年出版的“YUHKI KINZOKU KAGAKU-KISOTO OUYOU(有机金属化学-原理和应用(Organometallic Chemistry--Fundamental and Application))”等中描述的配体。

[0090] 作为配体,优选的是含氮杂环配体(优选具有 1 至 30 个碳原子,更优选具有 2 至 20 个碳原子,特别优选具有 3 至 15 个碳原子)。配体可以是单齿配体或双齿以上的配体,但是优选双齿配体至六齿配体,并且还优选单齿配体与双齿至六齿配体的混合配体。

[0091] 配体的具体实例包括吡嗪配体(例如吡啶配体,联吡啶配体,三联吡啶配体,等);羟基苯基唑配体(例如羟基苯基苯并咪唑配体,羟基苯基苯并噁唑配体,羟基苯基咪唑配体,羟基苯基咪唑并吡啶配体,等);烷氧基配体(例如甲氧基,乙氧基,丁氧基和 2-乙基己氧基配体,并且这些配体优选具有 1 至 30 个碳原子,更优选具有 1 至 20 个碳原子,特别优选具有 1 至 10 个碳原子);芳氧基配体(例如苯氧基,1-萘氧基,2-萘氧基,2,4,6-三甲基苯氧基和 4-联苯氧基配体,并且这些配体优选具有 6 至 30 个碳原子,更优选具有 6 至 20

个碳原子,特别优选具有 6 至 12 个碳原子)。

[0092] 除上述以外,其具体实例还包括杂芳氧基配体(例如吡啶氧基,吡嗪氧基,嘧啶氧基,喹啉氧基配体等,以及具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 1 至 20 个碳原子并且特别优选 1 至 12 个碳原子的那些);烷硫基配体(例如甲硫基,乙硫基配体等,以及具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 1 至 20 个碳原子,特别优选 1 至 12 个碳原子的那些);芳硫基配体(例如苯硫基配体等,以及具有优选 6 至 30 个碳原子,更优选 6 至 20 个碳原子,特别优选 6 至 12 个碳原子的那些);杂芳硫基配体(例如吡啶硫基,2-苯并咪唑硫基,2-苯并噁唑硫基,2-苯并噻唑硫基配体等,和具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 1 至 20 个碳原子,特别优选 1 至 12 个碳原子的那些);甲硅烷氧基配体(例如三苯基甲硅烷氧基,三乙氧基甲硅烷氧基,三异丙基甲硅烷氧基等,以及具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 3 至 25 个碳原子,特别优选 6 至 20 个碳原子的那些);芳香族烃阴离子配体(例如苯基阴离子,萘基阴离子,蒽基阴离子等,以及具有优选 6 至 30 个碳原子,更优选为 6 至 25 个碳原子,特别优选 6 至 20 个碳原子的那些);芳香族杂环阴离子配体(例如吡咯阴离子,吡唑阴离子,三唑阴离子,噁唑阴离子,苯并噁唑阴离子,噻唑阴离子,苯并噻唑阴离子,噻吩阴离子,苯并噻吩阴离子等,以及具有优选 1 至 30 个碳原子,更优选 2 至 25 个碳原子,并且特别优选 2 至 20 个碳原子的那些);以及假吡啶阴离子配体。在这些之中,优选含氮杂环配体,芳氧基配体,杂芳氧基配体,甲硅烷氧基配体。更优选含氮芳香族杂环配体,芳氧基配体,甲硅烷氧基配体,芳香族烃阴离子配体和芳香族杂环阴离子配体。

[0093] 金属配合物电子传输主体的实例包括在例如日本专利申请公开(JP-A)2002-235076、2004-214179、2004-221062、2004-221065、2004-221068 和 2004-327313 中所述的化合物。

[0094] 在有机发光层中,考虑到色纯度、外部量子效率和驱动耐久性,在主体材料中的最低三重态激发能(T1)值优选高于磷光发光材料的 T1 值。

[0095] 主体化合物的量不受特别限制,但是,出于发光效率和驱动电压的观点,相对于形成发光层的化合物的总质量,它优选为 15 质量%至 95 质量%。

[0096] <<<空穴注入层和空穴传输层>>>

[0097] 空穴注入层和空穴传输层是起着接受来自阳极或阳极侧的空穴并且将空穴传输至阴极侧的功能的层。在这些层中使用的空穴注入材料和空穴传输材料可以是低分子量化合物或高分子量化合物。

[0098] 具体地,空穴注入层和空穴传输层优选是含有以下物质的层:例如,吡咯衍生物,呋喃衍生物,三唑衍生物,噁唑衍生物,噁二唑衍生物,咪唑衍生物,聚芳基烷烃衍生物,吡啶衍生物,吡啶酮衍生物,苯二胺衍生物,芳基胺衍生物,氨基取代的查耳酮衍生物,苯乙炔基衍生物,茚衍生物,腈衍生物,芪衍生物,硅氮烷衍生物,芳香族叔胺化合物,苯乙炔基胺化合物,芳香族二次甲基化合物,酞菁化合物,卟啉化合物,噻吩化合物,有机硅烷衍生物,碳,等。

[0099] 在本发明的有机 EL 元件中,可以将受电子掺杂剂引入到空穴注入层或空穴传输层中。作为被引入到空穴注入层或空穴传输层的受电子掺杂剂,可以使用无机化合物或有机化合物中的任一种或两种,只要该化合物具有受电子性能和氧化有机化合物的性能即可。

[0100] 无机化合物的具体实例包括金属卤化物,如氯化亚铁(II),氯化铝,氯化镓,氯化铟和五氯化铟,以及金属氧化物,如五氧化二钒和三氧化钼。

[0101] 在使用有机化合物的情况下,可以优选使用具有取代基如硝基,卤素,氰基,三氟甲基等的化合物;醌化合物;酸酐化合物;富勒烯等。

[0102] 除上述化合物以外,还可以有利地使用在以下专利文件中所述的化合物:如日本专利申请公开(JP-A)6-212153,11-111463,11-251067、2000-196140、2000-286054、2000-315580、2001-102175、2001-160493、2002-252085、2002-56985、2003-157981、2003-217862、2003-229278、2004-342614、2005-72012、2005-166637 和 2005-209643。

[0103] 在这些之中,优选六氰基丁二烯,六氰基苯,四氰基乙烯,四氰基喹啉并二甲烷,四氟四氰基喹啉并二甲烷,对氟醌(p-fluoranyl),对氯醌,对溴醌,对苯醌,2,6-二氯苯醌,2,5-二氯苯醌,1,2,4,5-四氰基苯,1,4-二氰基四氟苯,2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌,对-二硝基苯,间-二硝基苯,邻-二硝基苯,1,4-萘醌,2,3-二氯萘醌,1,3-二硝基萘(1,3-dinitronaphthalene),1,5-二硝基萘,9,10-蒽醌,1,3,6,8-四硝基呋唑,2,4,7-三硝基-9-芴酮,2,3,5,6-四氰基吡啶,或富勒烯 C60。更优选六氰基丁二烯,六氰基苯,四氰基乙烯,四氰基喹啉并二甲烷,四氟四氰基喹啉并二甲烷,对氟醌,对氯醌,对溴醌,2,6-二氯苯醌,2,5-二氯苯醌,2,3-二氯萘醌,1,2,4,5-四氰基苯,2,3-二氯-5,6-二氰基苯醌,或者 2,3,5,6-四氰基吡啶,并且特别优选四氟四氰基喹啉并二甲烷。

[0104] 这些受电子掺杂剂可以单独或者组合使用。尽管在这些受电子掺杂剂中的用量取决于材料的类型,但是相对于空穴传输层材料,优选 0.01 质量%至 50 质量%,更优选 0.05 质量%至 20 质量%,并且特别优选 0.1 质量%至 10 质量%。

[0105] 出于降低驱动电压的观点,空穴注入层的厚度和空穴传输层的厚度各自优选为 500nm 以下。

[0106] 空穴传输层的厚度优选为 1nm 至 500nm,更优选为 5nm 至 200nm,还更优选为 10nm 至 100nm。空穴注入层的厚度优选为 0.1nm 至 200nm,更优选为 0.5nm 至 100nm,还更优选为 1nm 至 100nm。

[0107] 空穴注入层和空穴传输层可以采取含有上述材料中的一种或者两种以上的单层结构,或者由均匀组成或不均匀组成的多层组成的多层结构。

[0108] <<< 电子注入层和电子传输层 >>>

[0109] 电子注入层和电子传输层是具有接受来自阴极或阴极侧的电子并且将电子传输至阳极侧的功能的层。在这些层中使用的电子注入材料和电子传输材料可以是低分子量化合物或高分子量化合物。

[0110] 具体地,空穴注入层和空穴传输层优选为含有以下物质的层:例如,吡啶衍生物,喹啉衍生物,嘧啶衍生物,吡嗪衍生物,酞嗪衍生物,菲咯啉衍生物,三嗪衍生物,三唑衍生物,噁唑衍生物,噁二唑衍生物,咪唑衍生物,茚酮衍生物,蒽醌二甲烷衍生物,蒽酮衍生物,二苯基醌衍生物,硫代吡喃二氧化物衍生物,碳二亚胺衍生物,亚茚基甲烷衍生物,二苯乙烯基吡嗪衍生物,花、萘等的芳香族环状四酸酐,酞菁衍生物,由 8-羟基喹啉衍生物的金属配合物代表的金属配合物,金属酞菁,和含有苯并噁唑或苯并噻唑作为配体的金属配合物,由矽咯(silole)代表的有机硅烷衍生物,等。

[0111] 在本发明的有机 EL 元件中的电子注入层或者电子传输层可以含有给电子掺杂

剂。作为引入到电子注入层或者电子传输层中的给电子掺杂剂,可以使用任何材料,只要它具有给电子性能和还原有机化合物的性能即可,并且优选使用碱金属如 Li, 碱土金属如 Mg, 包括稀土金属的过渡金属以及可还原有机化合物。作为所述材料,特别是,优选使用功函为 4.2eV 以下的金属,并且其具体实例包括 Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, Cs, La, Sm, Gd, Yb 等。可还原有机化合物的具体实例包括含氮化合物,含硫化合物,含磷化合物等。

[0112] 除上述材料以外,还可以使用在日本专利申请公开 (JP-A)6-212153、2000-196140、2003-68468、2003-229278、2004-342614 等中所述的材料。

[0113] 这些给电子掺杂剂可以单独或者组合使用。给电子掺杂剂的用量根据材料的类型不同,但是相对于电子传输层材料,它优选为 0.1 质量%至 99 质量%,更优选为 1.0 质量%至 80 质量%,特别优选为 2.0 质量%至 70 质量%。

[0114] 出于的观点降低驱动电压,电子注入层的厚度和电子传输层的厚度各自优选为 500nm 以下。

[0115] 电子传输层的厚度优选为 1nm 至 500nm,更优选为 5nm 至 200nm,特别优选为 10nm 至 100nm。电子注入层的厚度优选为 0.1nm 至 200nm,更优选为 0.2nm 至 100nm,特别优选为 0.5nm 至 50nm。

[0116] 电子注入层和电子传输层可以采取含有上述材料中的一种或者两种以上的单层结构,或者由均匀组成或不均匀组成的多层组成的多层结构。

[0117] <<< 空穴阻挡层 >>>

[0118] 空穴阻挡层是具有防止从阳极侧传输至发光层的空穴通过阴极侧的功能的层。可以设置空穴阻挡层作为毗邻阴极侧的发光层的有机化合物层。

[0119] 作为构成空穴阻挡层的化合物,示例的是例如,铝配合物如 BAlq,三唑衍生物和菲咯啉衍生物如 BCP。

[0120] 空穴阻挡层的厚度优选为 1nm 至 500nm,更优选为 5nm 至 200nm,特别优选 10nm 至 100nm。

[0121] 空穴阻挡层可以采取含有上述材料中的一种或者两种以上的单层结构,或者由均匀组成或不均匀组成的多层组成的多层结构。

[0122] <<< 电子阻挡层 >>>

[0123] 电子阻挡层是具有防止从阴极侧传输至发光层的电子通过阳极侧的功能的层。在本发明中,可以设置电子阻挡层作为毗邻阳极侧的发光层的有机化合物层。

[0124] 作为构成电子阻挡层的化合物,可以使用例如,作为上述空穴传输材料示例的那些。

[0125] 电子阻挡层的厚度优选为 1nm 至 500nm,更优选为 5nm 至 200nm,特别优选 10nm 至 100nm。

[0126] 电子阻挡层可以采取含有上述材料中的一种或者两种以上的单层结构,或者由均匀组成或不均匀组成的多层组成的多层结构。

[0127] << 保护层 >>

[0128] 整个有机 EL 元件可以被保护层保护。

[0129] 在保护层中包含的材料足以具有防止加速装置劣化的物质例如水分和氧气进入装置的功能。

[0130] 这些材料的具体实例包括金属如 In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti 和 Ni ;金属氧化物如 MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃和 TiO₂;金属氮化物如 SiN_x和 SiN_xO_y;金属氟化物如 MgF₂, LiF, AlF₃和 CaF₂;二氯乙烯与聚乙烯,聚丙烯,聚甲基丙烯酸甲酯,聚酰亚胺,聚脲,聚四氟乙烯,聚氯三氟乙烯,聚氯三氟乙烯,聚二氯二氟乙烯,和 / 或氯三氟乙烯的共聚物 ;通过四氟乙烯与含有至少一种共聚单体的混合物的单体的共聚得到的共聚物,在其共聚物主链中具有环状结构的含氟共聚物,吸水系数为 1% 以上的亲水性物质,以及吸水系数为 0.1% 以下的防水 - 蒸气物质。

[0131] 形成保护层的方法不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。例如,示例的是真空沉积法,溅射法,反应溅射法,MBE(分子束外延)法,簇离子束法,离子电镀法,等离子体聚合离子法(高频激发离子[电镀方法],等离子体 CVD 法,激光 CVD 法,热 CVD 法,气源 CVD 法,涂布法,印刷法,以及转印法。

[0132] << 密封 >>

[0133] 而且,有机 EL 元件可以完全被密封容器密封。

[0134] 另外,可以将水分吸收剂或非活性液体包封在密封容器和发光元件之间的空间中。水分吸收剂不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括钡氧化物、钠氧化物、钾氧化物、钙氧化物、硫酸钠、硫酸钙、硫酸镁、五氧化二磷、氯化钙、氯化镁、氯化铜、氟化铯、氟化铟、溴化钙、溴化钡、分子筛、沸石和氧化镁。非活性液体不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括石蜡、流体石蜡、氟溶剂如全氟烷烃、全氟胺和全氟醚;氯溶剂和硅氧烷油。

[0135] 另外,还优选使用在下述树脂密封层中使用的密封方法。

[0136] <<< 树脂密封层 >>>

[0137] 有机 EL 元件优选具有防止有机 EL 元件本身与大气接触并且抑制由氧和水分引起的元件性能的下降的功能。

[0138] 在树脂密封层中使用的树脂材料不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括丙烯酸类树脂、环氧树脂、氟树脂、硅树脂、橡胶树脂和酯树脂。根据水分防止能力,在这些树脂材料之中,优选的是环氧树脂。在环氧树脂之中,更优选热固化性环氧树脂和光固化性环氧树脂。

[0139] 用于制备树脂密封层的方法不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。例如,示例的是涂覆树脂溶液的方法、接触粘合或者热接触粘合树脂片的方法、通过沉积、溅射等进行干法聚合的方法。

[0140] 树脂密封层的厚度优选为 1 μm 至 1mm,更优选为 5 μm 至 100 μm,特别优选为 10 μm 至 50 μm。当厚度小于 1 μm 时,存在的可能性是无机膜在第二基板附着到其上时被损害。当该厚度大于 1mm 时,电致发光元件本身的厚度更厚,从而可能使有机 EL 元件的作为其特性的薄膜性能下降。

[0141] <<< 密封粘合剂 >>>

[0142] 在密封中使用的密封粘合剂具有防止水分和氧从其远端进入有机 EL 元件的功能。

[0143] 作为用于密封粘合剂的材料,可以使用用于树脂密封层的相同材料。在所述材料中,考虑到防止水分,优选的是环氧粘合剂,并且更优选的是光固化性粘合剂和热固化性粘

合剂。

[0144] 此外,优选将填料添加到上述材料中。作为加入到密封剂中的填料,优选无机材料如 SiO_2 、 SiO (氧化硅)、 SiON (氧氮化硅)、 SiN (氮化硅)等。通过将填料加入到密封剂中,增加了密封剂的粘度,从而导致工艺适合性和耐湿度性的提高。

[0145] 密封粘合剂可以含有干燥剂。作为干燥剂,优选钡氧化物、钙氧化物、锶氧化物。

[0146] 被加入到密封剂中的干燥剂的量优选为 0.01 质量%至 20 质量%,更优选 0.05 质量%至 15 质量%。当添加量小于 0.01 质量%时,降低了添加干燥剂的效果。当它大于 20 质量%时,不适宜地难以将干燥剂均匀地分散在密封粘合剂中。

[0147] [密封粘合剂的配制]

[0148] • 聚合物的组成和浓度

[0149] 密封粘合剂不受特别限制并且可以使用上述密封粘合剂。例如,作为光固化性环氧基粘合剂,示例的是由 Nagase Chemtech Co. 制备的 XNR5516。将这种密封粘合剂直接加入并且分散在干燥剂中。

[0150] • 厚度

[0151] 密封粘合剂的涂层厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 至 1mm。当涂层厚度小于 $1\mu\text{m}$ 时,不利地,不能均匀地涂覆密封粘合剂。当它大于 1mm 时,不利地,允许水分进入有机 EL 元件的内部的泄漏路径变宽。

[0152] 通过分配器等将含有干燥剂的密封粘合剂以任意量涂覆到基板的表面上,并且将第二基板叠加在涂覆的基板上,随后固化,因此可以获得功能元件。

[0153] << 驱动 >>

[0154] 通过在阳极和阴极之间施加 DC(如果必要,则可以含有 AC 成分)电压(通常为 2 伏特至 15 伏特),或者通过施加 DC 电流,可以获得本发明的有机电致发光元件的光发射。

[0155] 对于有机 EL 元件的驱动方法,在日本专利申请公开(JP-A)2-148687、6-301355、5-29080、7-134558、8-234685、8-241047、日本专利(JP-B)2784615、美国专利 5828429 和 6023308 中公开的驱动方法可以用于本发明。

[0156] 本发明的有机 EL 元件可以是阳极侧收集光的所谓顶部发射系统的有机 EL 元件。

[0157] 本发明的有机 EL 元件可以采取其中在多个发光层之间安置电荷产生层以提高发光效率的结构。

[0158] 电荷产生层具有在施加电场时产生电荷(空穴和电子)并且将产生的电荷注入到毗邻电荷产生层的层中的功能。

[0159] 作为用于形成电荷产生层的材料,可以使用任何材料,只要它具有上述功能即可,并且电荷产生层可以含有一种化合物或者多种化合物。

[0160] 具体地,该材料可以是具有导电性的材料,可以是具有半导电性的材料如掺杂的有机层,或者可以是具有电绝缘性能的材料,并且该材料的实例包括在日本专利申请公开(JP-A)11-329748、2003-272860 和 2004-39617 中公开的材料。

[0161] 更具体地,可以使用透明导电材料如 ITO 和 IZO(氧化铟锡)、富勒烯类如 C60、导电有机材料如低聚噻吩、导电有机材料如金属酞菁、无金属酞菁、金属卟啉和无金属卟啉、金属材料如 Ca、Ag、Al、Mg:Ag 合金、Al:Li 合金和 Mg:Li 合金、空穴传导材料、电子传导材料

和这些材料的混合物。

[0162] 作为空穴传导材料,例如,示例的是通过将具有吸电子性能的氧化剂如 F4-TCNQ、TCNQ、FeCl₃掺杂到空穴传输有机材料如 2-TNATA 和 NPD, P 型导电材料和 P 型半导体中而得到的材料。作为电子传导材料,例如,示例的是通过将功函低于 4.0eV 的金属或金属化合物掺杂到电子传输有机材料、N 型导电聚合物和 N 型半导体中而得到的材料。作为 N 型半导体,示例的是 N 型 Si、N 型 CdS 和 N 型 ZnS,并且作为 P 型半导体,示例的是 P 型 Si、P 型 CdTe 和 P 型 CuO。

[0163] 此外,还可以使用电绝缘材料如 V₂O₅作为电荷产生层。

[0164] 电荷产生层可以是单层、或者多层的层压体。作为多层的层压结构,示例的是具有导电性的材料如透明导电材料或金属材料 and 空穴传导材料或电子传导材料的层压结构的层和具有空穴传导材料和电子传导材料的层压结构的层。

[0165] 通常,优选选择电荷产生层的膜厚度和材料使得可见光透射率为 50%以上。膜厚度不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。它优选为 0.5nm 至 200nm,更优选 1nm 至 100nm,还更优选 3nm 至 50nm,特别优选为 5nm 至 30nm。

[0166] 电荷产生层的形成方法不受特别限制,并且可以使用有机化合物层的形成方法。

[0167] 在多个发光层的各两个层之间形成电荷产生层,并且电荷产生层的阳极侧和阴极侧可以含有具有将电荷注入到毗邻层中的功能的功能的材料。为了提高对毗邻阳极侧的层的电子注入性能,可以将电子注入化合物如 BaO、SrO、Li₂O、LiCl、LiF、MgF₂、MgO、CaF₂层压在电荷产生层的阳极侧。

[0168] 除上述描述以外,还可以参考日本专利申请公开 (JP-A)2003-45676、美国专利 6337492、6107734 和 6872472 选择电荷产生层的材料。

[0169] 有机 EL 元件可以具有共振器结构。例如,通过在透明基板上叠加,有机 EL 元件具有包括折射率不同的多个层压膜的多层膜反射镜、透明或者半透明电极、发光层以及金属电极。从发光层产生的光在作为反射体的多层膜反射镜和金属电极之间重复反射并且共振。

[0170] 作为另一个优选实施方案,透明或者半透明电极和金属电极分别在透明基板上起着反射体的作用,并且从发光层产生的光在它们之间重复反射并且共振。

[0171] 为了形成共振结构,将两个反射体的有效折射率、由反射体之间的各层的折射率和厚度决定的光程调节至最佳值以获得所需的共振波长。在日本专利申请公开 (JP-A)9-180883 中公开了第一实施方案的情况的表述。在日本专利申请公开 (JP-A)2004-127795 中公开了第二实施方案的情况的表述。

[0172] <含细粒层>

[0173] 含细粒层设置在从发光层发射的光的光程上,并且至少含有有机树脂材料、第一细粒和第二细粒,并且根据需要还包含其它组分。

[0174] 含细粒层的厚度不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。但是,它优选小于 5 μm。

[0175] 当含细粒层的厚度为 5 μm 以上时,光利用效率可能下降,并且在像素到像素的基础上,分隔发光部分的时间过程中可能发生图像渗出。

[0176] <<有机树脂材料>>

[0177] 有机树脂材料不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、醚树脂和硅烷树脂。

[0178] << 第一细粒 >>

[0179] 第一细粒不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括无机细粒如氧化锌(折射率:1.9至2.0)、氧化铝(折射率:约1.7)、二氧化钛(TiO_2)(折射率:约2.6)和氧化锆(ZrO_2)(折射率:约2.3);以及有机细粒如三聚氰胺(折射率:约1.6)和苯胍胺(折射率:约1.65)。在这些中,根据高折射率和采用小的使用量的预期效果的能力,优选氧化锌、二氧化钛(TiO_2)和氧化锆(ZrO_2)。

[0180] 第一细粒的重量平均粒径不受特别限制。但是,它优选小于50nm。当第一细粒的重量平均粒径为50nm以上时,第一细粒被加入其中的有机树脂材料的折射率 n_1 不能被调节成充分接近于在有机EL元件中的发光层的折射率 n_2 。注意,通过透射电子显微镜观察,测量并且计算第一细粒的重量平均粒径。

[0181] 第一细粒优选以初级粒子的形式分散(单分散)于含细粒层中。通过使第一细粒优选以初级粒子的形式分散于含细粒层中,可以进一步提高光提取效率。

[0182] 将第一细粒以初级粒子的形式分散于含细粒层中的方法不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。例如,示例的是,超声波对含粒子溶液的辐照、使用有机物质如硅烷偶联剂对细粒的表面处理、上述细粒分散剂的添加、以及在混合分散剂和粒子后的物理粉碎。

[0183] 第一细粒是否以初级粒子的形式分散可以基于其通过粒度分布计测量的粒度分布检查。当测量的粒度分布仅仅具有一个峰时,它表示第一细粒以初级粒子的形式分散。当测量的粒度分布具有两个以上的峰时,它表示第一细粒以次级粒子的形式分散。

[0184] << 第二细粒 >>

[0185] 第二细粒不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括无机细粒如氧化锌(折射率:1.9至2.0)、氧化铝(折射率:约1.7)、二氧化钛(TiO_2)(折射率:约2.6)和氧化锆(ZrO_2)(折射率:约2.3);以及有机细粒如三聚氰胺(折射率:约1.6)和苯胍胺(折射率:约1.65)。在这些中,根据高折射率,优选氧化锌(折射率:1.9至2.0)、二氧化钛(TiO_2)(折射率:约2.6)和氧化锆(ZrO_2)(折射率:约2.3)。

[0186] 第二细粒的重量平均粒径不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。但是,它优选50nm至5 μm 。当第二细粒的重量平均粒径小于50nm时,不能对含细粒层提供光散射效果。当它大于5 μm 时,光利用效率可能降低,并且在像素到像素的基础上,分隔发光部分的时间过程中可能发生图像渗出。注意,通过透射电子显微镜观察,测量并且计算第二细粒的重量平均粒径。

[0187] 第二细粒优选以初级粒子的形式分散(单分散)于含细粒层中。通过使第二细粒优选以初级粒子的形式分散于含细粒层中,可以进一步提高光提取效率。

[0188] 将第二细粒以初级粒子的形式分散于含细粒层中的方法不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。例如,示例的是,超声波对含粒子溶液的辐照、使用有机物质如硅烷偶联剂对细粒的表面处理、上述细粒分散剂的添加、以及在混合分散剂和粒子后的物理粉碎。第二细粒是否以初级粒子的形式分散可以基于其通过粒度分布计测量的粒度分布检查。当测量的粒度分布仅仅具有一个峰时,它表示第二细粒以初级粒子的形式分散。当

测量的粒度分布具有两个以上的峰时,它表示第二细粒以次级粒子的形式分散。

[0189] << 折射率的关系 >>

[0190] 在第一细粒被加入到其中的有机树脂材料的折射率 n_1 与有机化合物层的平均折射率 n_2 之间的关系不受特别限制,只要 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系得到满足即可,并且可以根据预期应用适当地选择。

[0191] 在没有光提取结构的常规有机 EL 元件的情况下,包括发光层的有机化合物层的平均折射率为约 1.8,并且当在 EL 的有机发光层内部的发光正面的方向被设定为 0 度时,由于全反射的影响,不能提取仅仅至多 30° 的入射角的光学成分。

[0192] 有机化合物层的平均折射率 n_2 由等式 $n_2 = (n_{x1} \times t_{x1} + n_{x2} \times t_{x2} + \dots + n_{xn} \times t_{xn}) / (t_{x1} + t_{x2} + \dots + t_{xn})$ 表示。在该等式中,构成有机化合物层的各个层的折射率由 $n_{x1}, n_{x2}, \dots, n_{xn}$ 表示,并且这些层的层厚度由 $t_{x1}, t_{x2}, \dots, t_{xn}$ 表示。

[0193] 构成有机化合物层的各个层的折射率 $n_{x1}, n_{x2}, \dots, n_{xn}$ 可以使用椭圆计 (elipsometer) 在预定的基板上成膜之后通过测量折射率而得到。

[0194] 通过满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系,第一细粒被加入其中的有机树脂材料的折射率 n_1 可以被调节以充分接近于在有机 EL 元件中的发光层的平均折射率 n_2 ,由此可以使发光层发射的光在含细粒层中重复反射。

[0195] << 第一细粒被加入其中的有机树脂材料的折射率 n_1 的测量方法 >>

[0196] 第一细粒被加入其中的有机树脂材料的折射率 n_1 可以使用椭圆计在预定的基板上成膜之后通过测量第一细粒被加入其中的有机树脂材料的折射率而得到。

[0197] 在第一细粒被加入到其中的有机树脂材料的折射率 n_1 与第二细粒的折射率 n_3 之间的关系不受特别限制,只要 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系得到满足即可,并且可以根据预期应用适当地选择。

[0198] 通过满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系,可以使第二细粒的折射率足够高,并且可以对含细粒层充分地提供光散射效应。

[0199] << 其它组分 >>

[0200] 其它组分不受特别限制,并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括细粒分散剂。加入细粒分散剂使得细粒以初级粒子的形式分散于含细粒层中。

[0201] (分散剂)

[0202] 在本发明的第一和第二细粒的分散中,优选使用具有阴离子基团的分散剂。阴离子基团不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。其实例包括具有酸性质子的基团如羧基,磺酸基(磺基),磷酸基(磺酰基)和磺酰胺基(sulfone amide)或它们的盐。在这些之中,优选羧基,磺酸基,磷酸基或它们的盐,特别优选羧基和磷酸基。

[0203] 每一个分散剂分子含有的阴离子基团的数量不受特别限制,只要其中含有 1 个以上阴离子基团即可,并且可以根据预期应用适当地选择。为了提高细粒的分散性,每一个分散剂分子可以含有多个阴离子基团。每一个分子含有的阴离子基团数量优选为 2 个以上,更优选为 5 个以上,特别优选 10 个以上。此外,每一个分散剂分子可以含有两种以上的阴离子基团。

[0204] 具有阴离子极性基团的分散剂的具体实例包括“PHOSPHANOL”{PE-510, PE-610, LB-400, EC-6103, RE-410 等,由 Toho Chemical Industry Co., Ltd. 生产},“DISPERB

YK” (-110, -111, -116, -140, -161, -162, -163, -164, -170, -171 等, 由 BykChemie Japan 生产)。

[0205] 优选地, 分散剂还包含可交联的或者可聚合的官能团。可交联的或者可聚合的官能团的实例包括能够通过自由基种子进行交联反应/聚合反应的烯键式不饱和基团 {例如 (甲基) 丙烯酰基, 芳基, 苯乙烯基, 乙烯氧基等}, 可阳离子聚合的基团 (环氧基, 氧杂环丁烷基, 乙烯氧基, 等), 以及缩聚反应性基团 (可水解的甲硅烷基, N-羟甲基, 等)。优选具有烯键式不饱和基团的官能团。

[0206] 在本发明中用于分散第一和第二细粒的分散剂优选为具有阴离子基团和可交联的或者可聚合的官能团并且在侧链上具有可交联的或者可聚合的官能团的分散剂。

[0207] 在本发明中, 分散剂的质量平均分子量 (Mw) 不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择, 但是, 优选 1,000 以上。分散剂的更优选的质量平均分子量 (Mw) 为 2,000 至 1,000,000, 更优选为 5,000 至 200,000, 特别优选 10,000 至 100,000。

[0208] 在日本专利申请公开 (JP-A) 2004-29705 的 [0047] 至 [0063] 段中描述了在本发明中可以特别优选使用的分散剂的具体化合物。可以组合使用两种以上的分散剂。

[0209] 分散剂相对于细粒的用量优选在 1 质量%至 50 质量%的范围内, 更优选为 5 质量%至 30 质量%, 最优选为 5 质量%至 20 质量%。作为分散剂, 可以组合使用两种以上的分散剂。

[0210] < 其它部件 >

[0211] 其它部件不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。例如, 示例了基板。

[0212] << 基板 >>

[0213] 基板不受特别限制并且可以根据预期应用适当地选择。但是, 它优选为不散射或衰减从有机化合物层发射的光的基板。基板的材料的具体实例包括无机材料, 例如, 氧化钇稳定的氧化锆 (YSZ), 玻璃等, 以及有机材料, 如聚酯, 例如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚邻苯二甲酸丁二醇酯, 聚萘二甲酸乙二醇酯等, 聚苯乙烯, 聚碳酸酯, 聚醚砜, 聚烯丙基化物 (polyallylate), 聚酰亚胺, 聚环烯烃, 降冰片烯树脂, 聚 (氯三氟乙烯), 等。

[0214] 例如, 当使用玻璃作为基板时, 无碱玻璃优选被用作用于减少离子从玻璃的洗脱的材料。此外, 当使用钠钙玻璃时, 优选提供阻挡涂层如二氧化硅。在有机材料的情况下, 优选使用耐热性, 尺寸稳定性, 耐溶剂性, 电绝缘性和可加工性优异的材料。

[0215] 基板的形状、结构和尺寸不受特别限制, 并且这些可以根据发光元件的预期应用和目的任意地选择。通常, 基板优选是板状的。基板的结构可以是单层结构或者可以是层压结构, 并且可以由单个部件组成或者可以由两个以上部件组成。

[0216] 基板可以是无色和透明的, 或者可以是有色和透明的, 但是出于不散射或者衰减从有机发光层发射的光的观点, 优选使用无色和透明的基板。

[0217] 基板可以在前表面或者后表面上安置有水分渗透防止层 (气体阻挡层)。

[0218] 作为水分渗透防止层 (气体阻挡层) 的材料, 优选使用无机材料如氮化硅和氧化硅。水分渗透防止层 (气体阻挡层) 可以通过例如高频溅射法形成。

[0219] 当使用热塑性基板时, 如果必要, 则还可以提供硬涂层和底涂层。

[0220] 在基板上形成 TFT 时, 钝化层可以作为 TFT 的基底安置。

[0221] < 有机电致发光显示装置的第一方案 >

[0222] 例如,如图 1 所示,有机电致发光显示装置的第一实施方案是底部发射型有机电致发光显示装置,其包括:透明基板 1 如玻璃基板;含细粒层 2,其被安置在玻璃基板 1 上并且含有有机树脂材料、第一细粒 2a 和第二细粒 2b,第二细粒 2b 的重量平均粒径大于 2a 第一细粒的重量平均粒径;透明绝缘层 3,其被安置在含细粒层 2 上并且由 ITO 等组成;有机化合物层 4,其被设置在透明绝缘层 3 上并且包含发光层等,以及反射电极(阴极)5,其被安置在有机化合物层 4 上并且由银、铝等组成。

[0223] 根据本发明的第一实施方案,在含细粒层 2 中的第一细粒 2a 有助于增加含细粒层 2 的折射率,并且在含细粒层 2 中的第二细粒 2b 有助于从发光层发射的光在有机化合物层 4 中的散射并且通过含细粒层 2,因此可以提高光提取效率。

[0224] <有机电致发光显示器件的第二实施方案>

[0225] 例如,如图 2 中所示,有机电致发光显示器件的第二实施方案是顶部发射型有机电致发光显示装置,其包括:透明基板 1 如玻璃基板;反射电极(阴极)5,其被安置在透明基板 1 上并且由银、铝等组成;含细粒层 2,其被安置在反射电极(阴极)5 上并且含有有机树脂材料、第一细粒 2a 和第二细粒 2b,第二细粒 2b 的重量平均粒径大于第一细粒 2a 的重量平均粒径;透明电极(阳极)3,其被安置在含细粒层 2 上并且由 ITO 等组成;有机化合物层 4,其被安置在透明电极(阳极)3 上并且包含发光层等;和被安置在有机化合物层 4 上并且由 ITO 等组成的透明电极 3(或由 Ag、Al 等组成的半透明电极 6)。

[0226] 根据本发明的第二实施方案,在含细粒层 2 中的第一细粒 2a 有助于增加含细粒层 2 的折射率,并且在含细粒层 2 中的第二细粒 2b 有助于从发光层发射的光在有机化合物层 4 中的散射并且通过含细粒层 2,因此可以提高光提取效率。

[0227] <<有机电致发光显示器件的第三实施方案>

[0228] 例如,如图 3 中所示,有机电致发光显示器件的第三实施方案是底部发射型有机电致发光显示装置,其包括:透明基板 1 如玻璃基板;含细粒层 2,其被安置在透明基板 1 上并且含有有机树脂材料、第一细粒 2a 和第二细粒 2b,第二细粒 2b 的重量平均粒径大于第一细粒 2a 的重量平均粒径;平坦化膜 7,其被安置在含细粒层 2 上并且包含丙烯酸类树脂、在其内部含有粒子的树脂层、无机膜如 ZnO、TiO₂等;透明电极(阳极)3,其被安置在平坦化层 7 上并且由 ITO 等组成;有机化合物层 4,其被安置在透明电极(阳极)3 上并且包含发光层等;和反射电极(阴极)5,其被安置在有机化合物层 4 上并且由银、铝等组成。

[0229] 根据本发明的第三实施方案,在含细粒层 2 中的第一细粒 2a 有助于增加含细粒层 2 的折射率,并且在含细粒层 2 中的第二细粒 2b 有助于从发光层发射的光在有机化合物层 4 中的散射并且通过含细粒层 2,因此可以提高光提取效率。

[0230] 作为使有机 EL 显示装置全色的方法,例如,如在 Monthly Display,第 33-37 页(2000 年 9 月)中所述,在基板上安置发射与三原色(蓝色(B),绿色(G)和红色(R))对应的光的有机 EL 元件的三色发光方法,通过滤色器将被用于发白光的有机 EL 元件发射的白色发光分成三种颜色的白色方法,以及通过荧光染料层将被用于发蓝光的有机 EL 元件发射的蓝色发光转换红色(R)和绿色(G)的颜色转换方法是已知的。

[0231] 此外,通过组合使用能够通过上述方法获得的发光颜色不同的多个有机 EL 元件,可以获得所需的发光颜色的平面光源。例如,示例的是组合蓝色和黄色发光器件的白色发射光源,以及组合蓝色、绿色和红色的发光器件的白色发射光源。

[0232] 实施例

[0233] 下面,将参考具体实施例进一步详细地描述本发明,但是,本发明不限于此。

[0234] (实施例 1)

[0235] <含细粒层形成液体的制备>

[0236] 以 17 : 3 的质量比混合丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA, 由 Wako Junyaku Co., Ltd. 生产) 和二季戊四醇六丙烯酸酯 (DPHA, $n = 1.54$, 由 Nippon Kayaku Co., Ltd. 生产), 以制备 DPHA 溶液。向 1 质量份的 DPHA 溶液中, 添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$, 由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 生产) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯 (由 Riken Vitamin Co., Ltd. 生产), 以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液。向 1 质量份的二氧化钛细粒分散液中, 添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.6$, 由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 生产) 和 0.005 质量份的 SOLSPERSE 36000, 随后进行超声分散处理, 从而制备含细粒层形成液体。

[0237] <含细粒层的形成>

[0238] 在厚度为 300 μm 的玻璃基板上, 通过旋涂将由此制备的含细粒层形成液体进行成膜并且在 200°C 干燥。结果, 形成厚度为 600nm 的含细粒层。通过透射电子显微镜 (TEM) 观察由此形成的含细粒层, 并且发现, 各自具有不同粒径的两种二氧化钛细粒两者均以初级粒子的形式分散。

[0239] <有机电致发光显示装置的制造>

[0240] 在玻璃基板上形成的含细粒层上, 通过真空气相沉积形成 ITO, 以形成厚度为 100nm 的 ITO 电极 (阳极)。

[0241] 在 ITO 电极 (阳极) 上, 形成有机化合物层 (空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子注入层以这样的顺序形成)。首先, 作为空穴注入层, 通过真空气相沉积以 50nm 的厚度形成 2-TNATA[4, 4', 4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺]。此外, 作为空穴传输层, 通过真空气相沉积以 50nm 的厚度形成 α -NPD[N, N'-(二萘基苯基氨基)芘]。此外, 作为发光层, 通过真空气相沉积以 50nm 的厚度形成 Alq3[8-羟基喹啉铝配合物]。最后, 作为电子注入层, 通过真空气相沉积以 25nm 的厚度形成吡啶衍生物。(有机化合物层的平均折射率: 1.80)。

[0242] 之后, 作为反射阴极, 通过真空气相沉积以 100nm 的厚度形成 Al。

[0243] 此外, 在氮的存在下玻璃密封由此形成的层压体, 从而制备底部发射型有机 EL 显示装置。

[0244] <总光强度的测量>

[0245] 将配备有光传感器的积分球装置连接至由此制造的有机电致发光显示装置。然后, 对有机 EL 显示装置施加 5V 电压以使其发光, 并且测量在其光提取表面发射的总光量。具体地, 测得其相对总光强度 (当比较例 1 的下述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 1.5。

[0246] 注意, 使用椭圆计 (由 J. A. WOOLAM 公司制造) 以下列方式测量加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 , 并且测得其 1.63。

[0247] 在实施例 1 中, 重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率: 1.63) 与含有 Alq3[8-羟基喹啉铝配合物] 的有机化合物层的平均折射率

n_2 (折射率 :1.80) 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系, 并且加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率 :1.63) 与粒径大于前一种二氧化钛细粒的粒径的二氧化钛细粒的折射率 n_3 (折射率 :2.6) 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。

[0248] (比较例 1)

[0249] 以与实施例 1 中相同的方式制造底部发射型有机电致发光显示装置, 不同之处在于作为含细粒层形成液体, 代替使用其中已经添加重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒、聚甘油脂肪酸酯、重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒和 SOLSPERSE 36000 的 DPHA 溶液的是, 将 DPHA 溶液本身在没有其添加的情况下使用。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。

[0250] (实施例 2)

[0251] 以与实施例 1 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置, 不同之处在于代替通过真空气相沉积在玻璃基板上形成的含细粒层上形成 ITO (折射率 :约 1.9) 以形成厚度为 100nm 的 ITO 电极 (阳极) 的是, 在玻璃基板上形成的含细粒层上旋涂丙烯酸类树脂 (由 JSR 公司生产), 以形成厚度为 600nm 的丙烯酸类树脂平坦化膜, 并且通过真空气相沉积在丙烯酸类树脂平坦化膜上形成 ITO (折射率 :约 1.9), 以形成厚度为 100nm 的 ITO 电极 (阳极)。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。结果, 测得其总光强度 (在比较例 2 的下述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 1.4。

[0252] 注意在实施例 2 中, 加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率 :1.63) 与含有 Alq3 [8- 羟基喹啉铝配合物] 的有机化合物层的平均折射率 n_2 (折射率 :1.80) 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系, 并且加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率 :1.63) 与粒径大于前一种二氧化钛细粒的粒径的二氧化钛细粒的折射率 n_3 (折射率 :2.6) 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。

[0253] (比较例 2)

[0254] 以与实施例 2 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置, 不同之处在于作为含细粒层形成液体, 代替使用其中已经添加重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒、聚甘油脂肪酸酯、重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒和 SOLSPERSE 36000 的 DPHA 溶液的是, 将 DPHA 溶液本身在没有其添加的情况下使用。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。

[0255] (实施例 3)

[0256] 以与实施例 1 中相同的方式制造有机 EL 显示装置, 不同之处在于代替通过旋涂在玻璃基板上将制备的含细粒层形成液体进行成膜的是, 在其上通过真空气相沉积以 100nm 的厚度将 Ag 初步进行成膜的玻璃基板上, 通过旋涂将含细粒层形成液体进行成膜; 并且作为反射阴极, 代替在实施例 1 中通过真空气相沉积形成厚度为 100nm 的 Al 的是, 通过真空气相沉积形成厚度为 100nm 的 ITO 作为透明电极层。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。结果, 测得其相对总光强度 (当比较例 3 的下述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 1.6。

[0257] 注意在实施例 3 中, 加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率 :1.63) 与含有 Alq3 [8- 羟基喹啉铝配合物] 的有机化合物层的平均折射率 n_2 (折射率 :1.80) 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系, 并且加入重量平均初级粒径为

10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率 :1.63) 与粒径大于前一种二氧化钛细粒的粒径的二氧化钛细粒的折射率 n_3 (折射率 :2.6) 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。

[0258] (比较例 3)

[0259] 以与实施例 3 中相同的方式制造顶部发射型有机 EL 显示装置,不同之处在于作为含细粒层形成液体,代替使用其中已经添加重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒、聚甘油脂肪酸酯、重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒和 SOLSPERSE 36000 的 DPHA 溶液的是,将 DPHA 溶液本身在没有其添加的情况下使用。然后,测量有机 EL 显示装置的总光强度。

[0260] (实施例 4)

[0261] <含细粒层形成液体的制备>

[0262] 以 17 : 3 的质量比混合丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和 2-季戊四醇六丙烯酸酯 (DPHA, $n = 1.54$),以制备 DPHA 溶液。向 1 质量份的 DPHA 溶液中,添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯,以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液。向 1 质量份的二氧化钛细粒分散液中,添加 0.01 质量份的重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.6$) 和 0.001 质量份的 SOLSPERSE36000,随后进行超声分散处理,从而制备含细粒层形成液体。

[0263] <含细粒层的形成>

[0264] 在其上以 100nm 的厚度将 Ag 预先进行成膜作为反射电极的厚度为 300 μm 的玻璃基板上,通过涂覆机将由此制备的含细粒层形成液体进行成膜并且在 200℃ 干燥。结果,形成厚度为 5nm 的含细粒层。通过透射电子显微镜 (TEM) 观察由此形成的含细粒层,并且发现,各自具有不同粒径的两种二氧化钛细粒两者均以初级粒子的形式分散。

[0265] <有机电致发光显示装置的制造>

[0266] 在玻璃基板上形成的含细粒层上,通过真空气相沉积形成 ITO (折射率 :约 1.9),以形成厚度为 100nm 的 ITO 电极 (阳极)。

[0267] 此外,在 ITO 电极 (阳极) 上,形成有机化合物层 (空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子注入层以这样的顺序形成)。首先,作为空穴注入层,通过真空气相沉积以 50nm 的厚度形成 2-TNATA[4,4',4''-三(2-萘基苯基氨基)三苯基胺]。此外,作为空穴传输层,通过真空气相沉积以 50nm 的厚度形成 α -NPD[N,N'-(二萘基苯基氨基)芘]。此外,作为发光层,通过真空气相沉积以 50nm 的厚度形成 Alq3[8-羟基喹啉铝配合物]。最后,作为电子注入层,通过真空气相沉积以 25nm 的厚度形成吡啶衍生物。

[0268] 之后,作为透明电极层,通过真空气相沉积以 100nm 的厚度将 ITO 进行成膜。

[0269] 此外,在氮的存在下玻璃密封由此形成的层压体,从而制备顶部发射型有机 EL 显示装置。

[0270] <总光强度的测量>

[0271] 将配备有光传感器的积分球装置连接至由此制造的有机电致发光显示装置。然后,对有机 EL 显示装置施加 5V 电压以使其发光,并且测量在其光提取表面发射的总光量。具体地,测得其相对总光强度 (当比较例 4 的下述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 1.45。

[0272] 注意,测量加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折

射率 n_1 , 并且测得其为 1.63。

[0273] 在实施例 4 中, 加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率: 1.63) 与含有 Alq3[8- 羟基喹啉铝配合物] 的有机化合物层的平均折射率 n_2 (折射率: 1.80) 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系, 并且加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率: 1.63) 与粒径大于前一种二氧化钛细粒的粒径的二氧化钛细粒的折射率 n_3 (折射率: 2.6) 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。

[0274] (比较例 4)

[0275] 以与实施例 4 中相同的方式制造顶部发射型有机 EL 显示装置, 不同之处在于作为含细粒层形成液体, 代替使用其中已经添加重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒、聚甘油脂肪酸酯、重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒和 SOLSPERSE 36000 的 DPHA 溶液的是, 将 DPHA 溶液本身在没有其添加的情况下使用。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。

[0276] (实施例 5)

[0277] 以与实施例 1 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置, 不同之处在于代替向 1 质量份的 DPHA 溶液中添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液, 以及向 1 质量份的二氧化钛细粒分散液添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.6$) 和 0.005 质量份的 SOLSPERSE 36000, 随后进行超声分散处理, 从而制备含细粒层形成液体的是, 将 0.01 质量份的重量平均初级粒径为 20nm 的氧化锆细粒 ($n = 2.1$) 和 0.2 质量份的羧酸表面活性剂添加到 1 质量份的 DPHA 溶液中, 以使用分散器制备含细粒层形成液体, 并且向 1 质量份的氧化锆细粒分散液中, 添加 0.01 质量份的重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.6$) 和 0.001 质量份的 SOLSPERSE 36000, 随后进行超声分散处理, 从而制备含细粒层形成液体。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。结果, 测得其相对总光强度 (当比较例 5 的下述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 1.5。

[0278] 注意, 使用椭圆计 (由 J. A. WOOLAM 公司制造) 测量加入重量平均初级粒径为 20nm 的氧化锆细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 , 并且测得其为 1.64。

[0279] 在实施例 5 中, 加入重量平均初级粒径为 20nm 的氧化锆细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率: 1.64) 与含有 Alq3[8- 羟基喹啉铝配合物] 的有机化合物层的平均折射率 n_2 (折射率: 1.80) 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系, 并且加入重量平均初级粒径为 20nm 的氧化锆细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 (折射率: 1.64) 与粒径大于氧化锆细粒的粒径的二氧化钛细粒的折射率 n_3 (折射率: 2.6) 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。

[0280] (比较例 5)

[0281] 以与实施例 5 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置, 不同之处在于作为含细粒层形成液体, 代替使用其中已经添加重量平均初级粒径为 20nm 的氧化锆细粒、羧酸表面活性剂、重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒和 SOLSPERSE 36000 的 DPHA 溶液的是, 将 DPHA 溶液本身在没有其添加的情况下使用。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。

[0282] (实施例 6)

[0283] 以与实施例 1 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置,不同之处在于代替以 17 : 3 的质量比混合丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和 2-季戊四醇六丙烯酸酯 (DPHA, $n = 1.54$) 以制备 DPHA 溶液,并且向 1 质量份的 DPHA 溶液中,添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯,以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液的是,以 17 : 3 的质量比混合丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和聚苯噁唑 ($n = 1.6$),以制备聚苯噁唑溶液,并且向 1 质量份的聚苯噁唑溶液中,添加 0.03 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.06 质量份的聚甘油脂肪酸酯,从而使用分散器制备二氧化钛细粒分散液。然后,测量有机 EL 显示装置的总光强度。结果,测得其相对总光强度 (当比较例 6 的下述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 1.5。

[0284] 使用椭圆计测量加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和聚苯噁唑的折射率 n_1 ,并且测得其为 1.67。

[0285] 在实施例 6 中,加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和聚苯噁唑的折射率 n_1 (折射率:1.67) 与含有 Alq3[8-羟基喹啉铝配合物] 的有机化合物层的平均折射率 n_2 (折射率:1.80) 满足关系 $|n_1 - n_2| < 0.25$,并且加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和聚苯噁唑的折射率 n_1 (折射率:1.67) 与粒径大于前一种二氧化钛细粒的粒径的二氧化钛细粒的折射率 n_3 (折射率:2.6) 满足关系 $n_3 - n_1 > 0.2$ 。

[0286] (比较例 6)

[0287] 以与实施例 6 中相同的方式制造顶部发射型有机 EL 显示装置,不同之处在于作为含细粒层形成液体,代替使用其中已经添加重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒、聚甘油脂肪酸酯、重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒和 SOLSPERSE 36000 的聚苯噁唑溶液的是,将聚苯噁唑溶液本身在没有其添加的情况下使用。然后,测量有机 EL 显示装置的总光强度。

[0288] (比较例 7)

[0289] 以与实施例 1 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置,不同之处在于代替向 1 质量份的 DPHA 溶液中添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液,以及向 1 质量份的二氧化钛细粒分散液添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.6$) 和 0.005 质量份的 SOLSPERSE 36000,随后进行超声分散处理,从而制备含细粒层形成液体的是,向 1 质量份的 DPHA 溶液中,添加 0.01 质量份的重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.6$) 和 0.001 质量份的 SOLSPERSE 36000,随后进行超声分散处理,以使用分散器制备细粒分散液。然后,测量有机 EL 显示装置的总光强度。结果,测得其相对总光强度 (当实施例 1 的上述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 0.85。

[0290] (参考实施例 1)

[0291] 以与实施例 1 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置,不同之处在于代替向 1 质量份的 DPHA 溶液中添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液,以及向 1 质量份的二氧化钛细粒分散液添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 300nm 的二氧

化钛细粒 ($n = 2.6$) 和 0.005 质量份的 SOLSPERSE 36000, 随后进行超声分散处理, 从而制备含细粒层形成液体的是, 向 1 质量份的 DPHA 溶液中, 添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液, 并且向 1 质量份的二氧化钛分散液中, 添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.6$), 随后进行超声分散处理, 从而制备含细粒层形成液体。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。结果, 发现, 各自具有不同粒径的两种二氧化钛细粒两者均聚集, 并且不以初级粒子的形式分散。此外, 测得其相对总光强度 (当实施例 1 的有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 0.7。

[0292] 使用椭圆计测量加入二氧化钛细粒的 PGMEA 和 DPHA 的折射率 n_1 , 并且测得其为 1.63。

[0293] (实施例 7)

[0294] 以与实施例 1 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置, 不同之处在于代替向 1 质量份的 DPHA 溶液中添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯以制备含细粒层形成液体的是, 向 1 质量份的 DPHA 溶液中, 添加 0.01 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.02 质量份的聚甘油脂肪酸酯和足够量的聚苯噁唑, 以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液, 随后进行超声分散处理, 从而制备含细粒层形成液体。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。结果, 测得其相对总光强度 (当比较例 1 的有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 1.4。

[0295] 在实施例 7 中, 加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和聚苯噁唑的折射率 n_1 (折射率: 1.56) 与含有 Alq3[8-羟基喹啉铝配合物] 的有机化合物层的平均折射率 n_2 (折射率: 1.80) 满足关系 $|n_1 - n_2| < 0.25$, 并且加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和聚苯噁唑的折射率 n_1 (折射率: 1.56) 与粒径大于前一种二氧化钛细粒的粒径的二氧化钛细粒的折射率 n_3 (折射率: 2.6) 满足关系 $n_3 - n_1 > 0.2$ 。

[0296] (实施例 8)

[0297] 以与实施例 1 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置, 不同之处在于代替制备 DPHA 溶液, 其中以 17 : 3 的质量比混合丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和 2-季戊四醇六丙烯酸酯 (DPHA, $n = 1.54$), 并且向 1 质量份的 DPHA 溶液中添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液的是, 制备聚甲基丙烯酸五溴苄酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的溶液, 其中以 17 : 3 的质量比添加丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和聚甲基丙烯酸五溴苄酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 ($n = 1.6$), 向 1 质量份的聚甲基丙烯酸五溴苄酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物溶液中, 添加 0.05 质量份的重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒 ($n = 2.4$) 和 0.1 质量份的聚甘油脂肪酸酯, 以使用分散器制备二氧化钛细粒分散液。然后, 测量有机 EL 显示装置的总光强度。结果, 测得其相对总光强度 (当比较例 8 的下述有机 EL 显示装置的总光量被认为是“1”时的总光强度) 为 1.65。

[0298] 在实施例 8 中, 使用椭圆计测量加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和聚甲基丙烯酸五溴苄酯 - 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的折射率 n_1 , 并且测得其为 1.77。

[0299] 在实施例 8 中,加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和聚甲基丙烯酸五溴苄酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的折射率 n_1 (折射率:1.77) 与含有 Alq3[8-羟基喹啉铝配合物] 的有机化合物层的平均折射率 n_2 (折射率:1.80) 满足关系 $|n_1 - n_2| < 0.25$, 并且加入重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒的 PGMEA 和聚甲基丙烯酸五溴苄酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物的折射率 n_1 (折射率:1.77) 与粒径大于前一种二氧化钛细粒的粒径的二氧化钛细粒的折射率 n_3 (折射率:2.6) 满足关系 $n_3 - n_1 > 0.2$ 。

[0300] (比较例 8)

[0301] 以与实施例 8 中相同的方式制造底部发射型有机 EL 显示装置,不同之处在于作为含细粒层形成液体,代替使用其中已经添加重量平均初级粒径为 10nm 的二氧化钛细粒、聚甘油羧酸酯、重量平均初级粒径为 300nm 的二氧化钛细粒和 SOLSPERSE 36000 的聚甲基丙烯酸五溴苄酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物溶液的是,将聚甲基丙烯酸五溴苄酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物溶液本身在没有其添加的情况下使用。然后,测量有机 EL 显示装置的总光强度。

[0302] 上述结果表明,实施例 1 至 8 的有机 EL 显示装置可以提高光提取效率,在实施例 1 至 8 中,预先加入第一细粒的有机树脂材料的折射率 n_1 和有机化合物层的平均折射率 n_2 满足关系 $|n_1 - n_2| < 0.25$, 并且预先加入第一细粒的有机树脂材料的折射率 n_1 和第二细粒的折射率 n_3 满足关系 $n_3 - n_1 > 0.2$ 。

[0303] 本发明的有机电致发光显示装置可以提高光提取效率,具有高亮度,并且适合用作底部发射型有机 EL 显示装置和顶部发射型有机 EL 显示装置中的任何一种。例如,它可以适用于有机 EL 照明。

[0304] 另外,在有机电致发光显示装置中的含细粒层也可以用于无机电致发光显示装置。

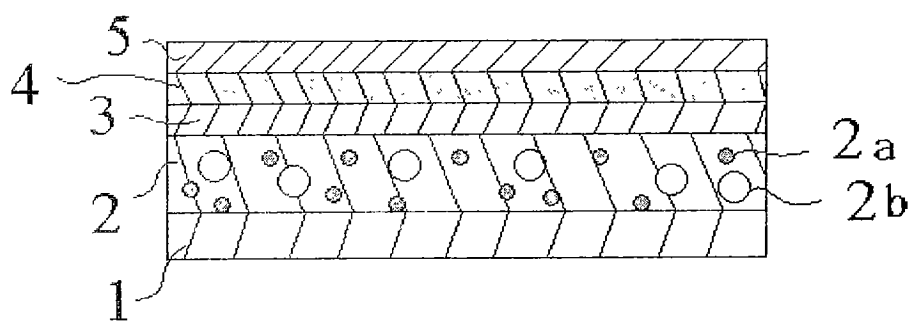


图 1

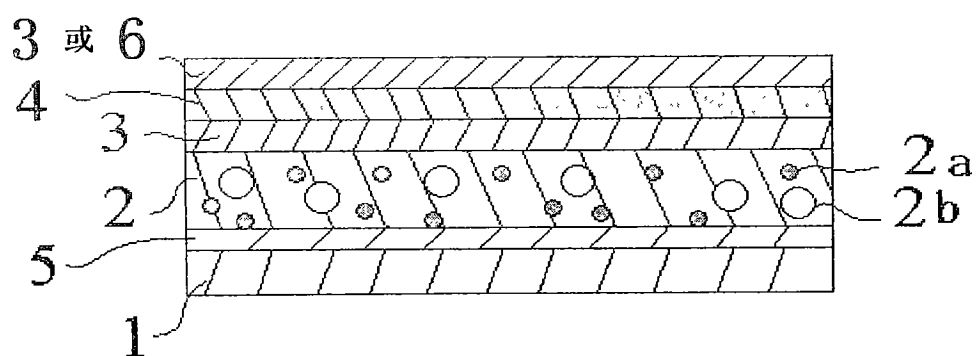


图 2

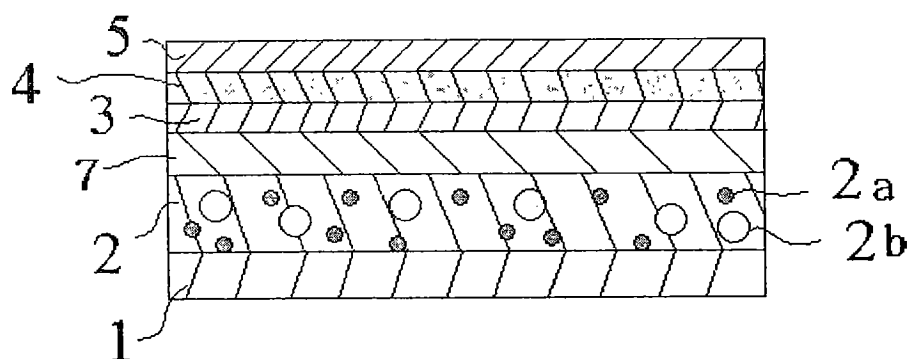


图 3

专利名称(译)	有机电致发光显示装置		
公开(公告)号	CN101901825B	公开(公告)日	2015-07-01
申请号	CN201010130304.1	申请日	2010-03-05
[标]申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
申请(专利权)人(译)	富士胶片株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	UDC爱尔兰有限责任公司		
[标]发明人	细田英正 谷武晴		
发明人	细田英正 谷武晴		
IPC分类号	H01L27/32 H01L51/52 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	B82Y30/00 H01L51/5268 H01L2251/5369 B82Y20/00		
代理人(译)	于辉		
审查员(译)	马志勇		
优先权	2009051961 2009-03-05 JP		
其他公开文献	CN101901825A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光显示装置，所述有机电致发光显示装置包括：有机电致发光元件和含细粒层，所述有机电致发光元件包括透明电极、对电极和被安置在这些电极之间的有机化合物层，所述有机化合物层包括发光层，所述含细粒层被布置在从所述发光层发射的光的光程上，其中所述含细粒层含有有机树脂材料、第一细粒和第二细粒，所述第二细粒的重量平均粒径大于所述第一细粒的重量平均粒径，其中第一细粒被加入到其中的所述有机树脂材料的折射率 n_1 和所述有机化合物层的平均折射率 n_2 满足 $|n_1 - n_2| < 0.25$ 的关系，并且其中第一细粒被加入到其中的所述有机树脂材料的折射率 n_1 和第二细粒的折射率 n_3 满足 $n_3 - n_1 > 0.2$ 的关系。

